

Presencia de los plaguicidas organoclorados en hortalizas (espinaca y lechuga) comercializadas en la Ciudad de México

Rutilio Ortiz S.,¹ Rey Gutiérrez T.,^{1*} Giovana P. Guajardo B.,
M. Trinidad Damián G.,¹ Georgina Urbán C.² y Salvador Vega L.¹

Resumen. El objetivo del trabajo fue conocer las concentraciones de plaguicidas organoclorados en lechuga y espinaca comercializadas en la Ciudad de México. Estas hortalizas son muy consumidas dentro de la alimentación mexicana y, en algunos casos, estos productos se comercializan fuera del país, siendo esta una actividad económica importante para las regiones productoras, como es el caso de Xochimilco, Tláhuac, Valle de Ixmiquilpan, Valle de Tehuacán, entre otras regiones. Se colectaron muestras de Puebla, Texcoco, Guanajuato y Ciudad de México (Xochimilco y Mixquic) en el periodo de cosecha previo a su comercialización. Dichas muestras se mantuvieron a una temperatura de 4°C hasta su análisis en el laboratorio, con un total de 11 muestras de cada hortaliza en época de transición de lluvia y seca. Los plaguicidas fueron extraídos a partir de muestras frescas maceradas con sulfato de sodio anhidro en un sistema Soxhlet, empleando como solventes de extracción la mezcla hexano:acetona (1:1 v/v), posteriormente, se purificaron a través de una columna cromatográfica empacada empleando mezclas de hexano:éter etílico (8:2 y 7:3 v/v). El extracto se concentró en un rotavapor y se analizó en un cromatógrafo de gases con detector de captura de electrones (Ni⁶³); la identificación y cuantificación de los analitos fue a través del método del estándar externo. Las concentraciones de plaguicidas organoclorados en las dos hortalizas fueron muy variables entre los sitios de colecta. Para el caso de la espinaca se detectaron 14 plaguicidas organoclorados, destacando principalmente el β -HCH, seguido por el Endrín y el Heptacloro; mientras para la lechuga se presentó el γ -HCH, Heptacloro, Endosulfan I y Endrín. En ambas hortalizas no se supera el valor del límite permisible de 2000 ng/g, establecido por el Co-

¹ Laboratorio de Análisis Instrumental, Departamento de Producción Agrícola y Animal, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Xochimilco.

² Insectario, Departamento de Producción Agrícola y Animal, Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Xochimilco.

* reygut@correo.uam.xoc.mx.

dex Alimentarius. Las concentraciones detectadas demuestran una reducción del uso de este tipo de compuestos para México, ya que algunos de ellos son de uso restringido (heptacloro y epóxido, 0.01 mg/kg; HCH e isómeros 2 mg/kg; DDT 0.2 mg/kg) o prohibido (aldrin, dieldrin y endrin 0.05 mg/kg). Este tipo de análisis químico es importante para garantizar la inocuidad de los productos hortícolas hacia la población consumidora.

Palabras clave: *Plaguicidas organoclorados, Hortalizas, HCH, Heptacloro, Epóxido de heptacloro, Contaminación, Ambiente.*

Abstract. *The objective of this work was to know the concentrations of organochlorinated pesticides in lettuce and spinach commercialized in Mexico City. These vegetables are very consumed within the Mexican diet and in some cases these products can be sold outside the country, this being an important economic activity for the producing regions, such as Xochimilco, Tlahuac, Valley of Ixmiquilpan, Valley of Tehuacan, among other areas. Samples were collected from some producing regions of Xochimilco, Puebla and Guanajuato in the harvest period prior to commercialization. These samples were kept at a temperature of 4°C until they were analyzed in the laboratory with a total of 11 samples of each vegetable in the rainy and dry season. The pesticides were extracted from fresh samples macerated with anhydrous sodium sulfate and placed in a Soxhlet system using the hexane: acetone mixture (1:1 v/v) as extraction solvents; then they were purified through a chromatographic column packed with florisil using mixtures of hexane: ethyl ether (8:2 and 7:3 v/v). The extract was concentrated in a rotary evaporator and analyzed in a gas chromatograph with electron capture detector (⁶³Ni). The identification and quantification of the analytes was through the external standard method. The concentrations of organochlorine pesticides in the two vegetables were very variable among the collection sites. In the case of spinach, 14 organochlorine pesticides were detected, most notably beta HCH, followed by Endrin and Heptachlor; while for the lettuce the range HCH, Heptachlor, Endosulfan I and Endrin; in both samples the values not exceeding the permissible limit of 2000 ng/g proposed by the Codex Alimentarius. The detected concentrations show a reduction of the use of this type of compounds for Mexico since some of them are of restricted use (heptachlor and epoxide, 0.01 mg / kg, HCH and isomers 2 mg / kg, DDT 0.2 mg / kg) or prohibited (aldrin, dieldrin and endrin 0.05 mg / kg). This type of chemical analysis is important to guarantee the innocuousness of horticultural products towards the consuming population.*

Keywords: *Organochlorine compounds, Vegetables, HCH, Heptachlor, Epoxide of heptachlor, Contamination, Environment.*

INTRODUCCIÓN

La práctica agrícola en gran parte del mundo se caracteriza por emplear grandes cantidades de agroquímicos (fertilizantes y plaguicidas), que permiten mantener niveles altos de producción y rentabilidad económica. Entre los compuestos químicos más utilizados y de mayor relevancia, debido a sus efectos negativos a la actividad biológica e influencia sobre la salud humana, se encuentran los plaguicidas sintéticos. La utilización de estos compuestos contribuye a la reducción de daños y pérdidas producidas por malezas, insectos y enfermedades infecciosas. En este contexto, existe el problema de la presencia residual de los plaguicidas en los productos alimenticios como un riesgo para la salud pública humana (Benítez *et al.*, 2015; Arellano y Rendón, 2016).

Actualmente, el empleo de plaguicidas en la producción de los cultivos se realiza conforme a las buenas prácticas agrícolas (BPA), para asegurar una inocuidad en función al cumplimiento de los límites máximos permisibles de compuestos contaminantes, lo que reduce los riesgos al consumidor a corto y mediano plazos. Sin embargo, en ocasiones dichos límites son superados, o bien, se tiene la presencia de varios plaguicidas en un mismo producto, y aun cuando las concentraciones se registran por debajo de los valores aceptables, existe una acumulación dentro de un organismo denominado bioacumulación (Pérez *et al.*, 2013).

Los plaguicidas organoclorados (POC) tienen propiedades físico químicas que les confieren una alta estabilidad, haciéndolos insolubles al agua, volátiles, altamente solubles en disolventes orgánicos y afines a los tejidos o compuestos grasos de los alimentos (Murga *et al.*, 2017).

La dispersión de los plaguicidas organoclorados en el ambiente ha provocado alteraciones en las poblaciones de insectos benéficos, aves, anfibios, peces y pequeños mamíferos, por lo que ha originado la formulación de nuevos productos y regulaciones estrictas en el uso y aplicación de los compuestos químicos. La aplicación de los plaguicidas en los cultivos no sólo causan una contaminación local, sino pueden llegar a ser una contaminación global acorde a las situaciones propias del compuesto y de las variables ambientales del lugar, como la temperatura, humedad, radiación, entre otros (Carvalho, 2017).

Las vías de entrada de los plaguicidas en los organismos pueden ser varias y simultáneas, siendo las más comunes: la vía dérmica, digestiva y respiratoria. La absorción depende de las propiedades de la fórmula y de la vía de entrada, que determinan su transporte en el cuerpo hasta almacenarse en sitios específicos. Los plaguicidas se distribuyen en el organismo a través del torrente sanguíneo; según su afinidad, éstos se fijarán

en los órganos como el hígado o riñones, y aquellos que son lipofílicos se acumulan en tejidos como el adiposo y el nervioso, tal es el caso de diclorodifeniltricloroetano (DDT) (Hernández *et al.*, 2014).

Por lo anterior, el ingreso en los humanos es principalmente por la ingesta de alimentos contaminados (Pérez *et al.*, 2013), por lo cual resulta de primordial importancia detectar residuos de plaguicidas en hortalizas. De acuerdo con el Sistema de Información Agroalimentaria y Pesquera (SIAP, 2016), entre las principales hortalizas de consumo a nivel nacional y de exportación se encuentra la lechuga (*Lactuca sativa* L.), cilantro (*Coriandrum sativum* L.) y espinaca (*Spinacia aleracea* L.).

Actualmente se ha reportado la presencia de residuos de POC en varias muestras ambientales (aire, agua y suelo), además de alimentos de origen animal y vegetal. De acuerdo a Cantín *et al.* (2016) en productos hortícolas de Aragón, España, se detectó que la acelga y la col presentaron la carbendazima+benomilo; en borraja con imidacloprid y en el puerro con procimidona, dichos plaguicidas no cuentan con autorización de uso.

Los plaguicidas organoclorados son considerados como contaminantes orgánicos persistentes debido a su alta persistencia en el medio ambiente, donde la vida media es de 5 años, aunque varía según el producto. Por ejemplo, para el β hexaclorociclohexano (β -HCH) es de 3 años, para el Aldrín 6 años y para el DDT es de 30 años (Hernández *et al.*, 2014). Aunque estos plaguicidas fueron prohibidos desde finales de los ochenta en México, existe aún la comercialización de formulaciones o productos rezagados con distintos nombres comerciales como una opción de bajo costo.

Los mercados de alimentos a nivel nacional e internacional exigen sistemas de buenas prácticas de higiene y sanidad que reduzcan los riesgos de contaminación biológica, física y química, por lo que se han creado certificados, reglamentos y normas con la finalidad de incrementar la vigilancia de los productos de origen agrícola (Senasica, 2010; SIAP, 2013 PROY-NOM-001-SAG-FITO/SSA1-2013).

En la actualidad, los Límites Máximos Permisibles (LMP) son específicos en forma individual para cada plaguicida; la Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria (EFSA) ha desarrollado una metodología para la evaluación del riesgo acumulativo que tiene en cuenta los posibles riesgos que se deriven por la presencia simultánea de diferentes residuos en un mismo alimento (Cantín *et al.*, 2016).

Actualmente, la seguridad alimentaria está basada en el cumplimiento de la normativa nacional e internacional, por lo que las hortalizas, al ser productos de gran demanda, deben estar dentro de los parámetros reglamentarios para asegurar la inocuidad del producto hacia los consumidores. El objetivo del presente trabajo fue conocer las

concentraciones de plaguicidas organoclorados en espinaca y lechuga que se comercializan en el sur de la Ciudad de México.

MATERIALES Y MÉTODOS

Recolección de muestras

Se realizaron tres muestreos (mayo a julio) aleatorios sistemáticos, donde se colectaron espinacas de la Ciudad de México (San Gregorio, Mixquic, Tláhuac, Topilejo), Puebla y un supermercado, además de lechugas provenientes de Puebla, Texcoco, Guanajuato y Ciudad de México (Xochimilco y Mixquic), obteniendo muestras representativas de cada terreno en función de la superficie de cultivo, aproximadamente media hectárea, con una colecta de 5 a 7 hortalizas. Las muestras de espinaca y lechuga fueron envueltas en papel aluminio y guardadas en bolsas de plástico con su respectiva etiqueta. El material se transportó al laboratorio en una hielera a una temperatura de 4°C aproximadamente (Senasica, 2010).

Extracción de los plaguicidas organoclorados

El material de cristalería se preparó con jabón HYCLIN libre de fosfatos y posteriormente con enjuagues de solventes de alta pureza grado cromatográfico (acetona, metanol y hexano, JT Baker). De acuerdo con Gutiérrez *et al.* (2015), se consideró una muestra representativa a partir de la parte externa, media e interna de la lechuga, mientras que para la espinaca fueron las hojas externas e internas, obteniendo un peso aproximado de 15 gramos de muestra, que se maceraron en un mortero con 5 gramos de sulfato de sodio anhidro, posteriormente se colocaron en un dedal de celulosa.

La muestra se colocó en un equipo Soxhlet, empleando 180 mL de una mezcla de solventes de hexano:acetona grado HPLC (1:1v/v), durante 8 horas; posteriormente, la muestra fue concentrada en un rotavapor (Buchi). El extracto orgánico se purificó a través de una columna cromatográfica (30 cm de largo por 2.5 cm de ancho), empacada con florisil (previamente tratado y desactivado con agua bidestilada al 5%). Los solventes adicionados a la columna para la obtención de los plaguicidas organoclorados fue una mezcla de hexano:éter etílico de 30 mL (9:1 v/v) y 20 mL (8:1 v/v), respectivamente, colectados en un matraz de fondo plano. El extracto nuevamente se concentró en el

rotovapor a un volumen de aproximadamente 1 mL y se trasvaso a un vial para posteriormente evaporar el solvente en un sistema Millivap con flujo de nitrógeno. Una vez seca la muestra se adicionó isooctano grado cromatográfico para su análisis en cromatografía de gases con el detector de captura de electrones (GC-ECD).

Análisis cromatográfico

Para la identificación y cuantificación se utilizó un cromatógrafo de gases HP Serie 6890 con detector de captura de electrones (ECD Ni⁶³) y un sistema de captura de datos Chem Station. La columna capilar empleada fue una HP 5 (30 m x 0.25 mm de diámetro interno x 0.25 μ m de recubrimiento de metil-fenil-silicon al 5%), como gas acarreador helio de alta pureza con un flujo de 6 mL/min, nitrógeno (make up) a 60 mL/min. Las condiciones del horno fueron las siguientes: 90°C por 2 min, seguido de una rampa de 30°C/min para alcanzar una temperatura de 180°C, y nuevamente una rampa de 1°C/min para llegar a 200°C, y seguido de una rampa de 10°C/min para alcanzar una temperatura final de 300°C por 6 minutos. La temperatura del inyector y del detector fue de 320°C; el tiempo de la corrida del análisis fue de 41 minutos. El volumen de inyección de la muestra fue 1 μ L en modo splitless (Gutiérrez *et al.*, 2015).

Los plaguicidas analizados fueron 16 compuestos prioritarios descritos por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA): Alfa Hexaclorociclohexano (HCH), Beta HCH, Gama HCH (Lindano), Delta HCH, Heptacloro, Aldrín, Epóxido de heptacloro, Endosulfán 1, p,p-DDE, Dieldrín, Endrín, Endosulfán II, p,p-DDD, Endrín aldehído, Endosulfan sulfato y p,p-DDT. El estándar empleado fue Chem Service con No. cat. 608/625/8080/8081. La cuantificación se realizó por el método del estándar externo a partir de las concentraciones de 0.1 a 50 ng/mL (ppb).

Control de calidad analítica

Se realizaron duplicados de las muestras de lechuga y espinaca por cada 6 muestras, además de blancos de reactivos (únicamente solventes) y blancos fortificados (con la adición de una concentración conocida de 10 ng/mL plaguicidas organoclorados sin muestra), y la inyección de un estándar diario, además de la inyección de solvente y corrida de un blanco electrónico para verificar la limpieza del equipo.

El límite de detección de los compuestos analizados comprendió entre 0.02 a 0.15 ng/mL, los porcentajes de recuperación en los blancos fortificados fueron en un intervalo 75 a 115%.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Presencia de plaguicidas en espinaca

En las muestras de espinaca se detectaron 14 de los 16 plaguicidas analizados, los cuales se destacan con mayor frecuencia el β HCH, presente en todas las muestras, seguido por el Endrín y Heptacloro. Y en menor presencia DDD, DDT y Endosulfán II (Cuadro 1). Al considerar la suma de los plaguicidas analizados en cada sitio como un posible indicativo de persistencia de estos compuestos clorados, se apreció el siguiente orden decreciente: Puebla (8.5 ng/g) > Topilejo (1.7 ng/g) > Supermercado (1.6 ng/g) > San Gregorio=Mixquic (1.1 ng/g) > Tláhuac (0.8 ng/g).

De acuerdo a la clasificación por familias de los compuestos organoclorados se tiene a los alicíclicos ciclodiénicos y aromáticos. En general, se detectó una mayor proporción de los alicíclicos (alfa, beta, gama, delta y HCH), en un intervalo de 0.1 a 6.0 ng/g, cabe destacar que estos isómeros han sido considerados como compuestos orgánicos persistentes. Dichos plaguicidas tienen una vida media aproximada de 5 años, y se usan como insecticidas en frutas, hortalizas, plantaciones forestales, también en animales (ectoparásitos) y espacios donde se mantienen animales (Arellano y Rendon, 2016; García *et al.*, 2018).

La presencia del HCH (isómeros alfa, beta, gama y delta) en la espinaca es probablemente por efectos de la volatilización de los compuestos presentes en el suelo hacia la atmósfera, y por cambio de temperatura éstos vuelven a la superficie, donde los tejidos aéreos (principalmente hojas) sirven como reservorio al acumularse en la cera de la hoja (Calvelo *et al.*, 2008).

Cuadro 1. Residuos de plaguicidas detectados y los límites máximos permisibles (LMP) para espinaca establecidos por el Codex Alimentarius

Plaguicida	LMR (ng/g)	San Gregorio (ng/g)	Mixquic (ng/g)	Tláhuac (ng/g)	Topilejo (ng/g)	Puebla (ng/g)	Supermercado (ng/g)
Alfa HCH	--	ND	ND	ND	0.1	0.1	ND
Beta HCH	--	0.9	0.1	0.1	0.4	0.1	0.2
Gamma HCH	2000	ND	ND	0.1	ND	ND	0.4
Delta HCH	--	ND	ND	ND	ND	6.0	ND
Heptacloro	10	ND	0.2	ND	0.5	2.0	0.4
Aldrín *	50	0.1	0.1	ND	ND	ND	ND
Epóxido de heptacloro	10	ND	0.1	ND	ND	ND	ND
Endosulfán I	2000	0.1	0.3	ND	ND	0.1	ND
DDE	200	ND	0.2	0.1	ND	ND	ND
Endrín *	50	ND	0.1	0.2	0.5	0.1	0.5
Endosulfán II	2000	ND	ND	0.1	ND	ND	ND
DDD	--	ND	ND	ND	0.2	ND	ND
Endosulfán sulfato	2000	ND	ND	0.1	ND	0.1	0.1
DDT	200	ND	ND	0.1	ND	ND	ND
Conc. total		1.1	1.1	0.8	1.7	8.5	1.6

Nota: ND: No detectado (*) Compuestos prohibidos/Catálogo de plaguicidas, Cofepris 2016.

En segundo lugar de abundancia fueron los compuestos ciclodiénicos (Heptacloro, Aldrín, Dieldrín, entre otros) en un intervalo de 0.1 a 0.5 ng/g; algunos de estos compuestos como el endosulfán, endrin y heptacloro se encuentran prohibidos o bien su uso es restringido en México. Éstos son utilizados principalmente para el control de plagas o roedores en los cultivos agrícolas (López, 2012), y por su alta volatilidad pueden migrar a zonas lejanas (Murga *et al.*, 2017). Los valores de concentración detectadas son inferiores a los límites máximos permisibles, estando por debajo de 1 ng/g sin representar un riesgo a la salud pública de forma inmediata. Aunque hay que resaltar que el empleo de estos plaguicidas han sido sustituidos por otros de menor persistencia.

Y finalmente, la familia de hidrocarburos aromáticos (DDT, DDE y DDD) presentaron un intervalo de concentración de 0.1 a 0.2 ng/g; donde el DDE presentó una mayor frecuencia, interpretándose como un proceso de la degradación del DDT, dado por su excesivo uso en el pasado antes de su prohibición (Pérez *et al.*, 2013).

En general, los resultados obtenidos en la espinaca se encuentran por debajo de las concentraciones propuestas por el catálogo de plaguicidas aprobados por la Comisión Federal para la Protección contra Riesgos Sanitarios (Cofepris, 2016), y en el *Codex Alimentarius* (2016). Al comparar con otros estudios similares, nacionales e internacionales, se aprecia la diferencia de concentraciones en los cultivos, algunos se expresan en mg/kg (ppm) (Bempah *et al.*, 2012), mientras que en otros estudios las concentraciones se exponen en ng/g (ppb), como es el caso de Návez *et al.* (2016), Pérez *et al.* (2016), Murga *et al.* (2017) y Zirena *et al.* (2017), donde se encontró que en algunos compuestos detectados en estos estudios en espinaca y otras hortalizas son superados los valores obtenidos en el presente estudio.

Presencia de plaguicidas en lechuga

En las muestras de lechuga se detectaron dos compuestos de los 16 plaguicidas considerados prioritarios (Cuadro 2). En Xochimilco (Chinampa A y B) y Mixquic se detectaron al γ HCH (Lindano) y Heptacloro. Mientras en las muestras provenientes de Guanajuato y Texcoco no se detectaron plaguicidas organoclorados. De acuerdo a la concentración total registrada se tiene lo siguiente: Xochimilco zona A > Xochimilco zona B > Mixquic.

Los valores detectados en zonas agrícolas de la Ciudad de México no superan los límites máximos permisibles establecidos por el *Codex Alimentarius*.

Cuadro 2. Concentraciones de plaguicidas organoclorados en sitios de producción de lechuga que se comercializan en la Ciudad de México

Plaguicida	LMP (ng/g)	Texcoco (ng/g)	Irapuato Gto. (ng/g)	Xochimilco Chinampa A (ng/g)	Xochimilco Chinampa B (ng/g)	Mixquic (ng/g)
Gama HCH (Lindano)	2000	ND	ND	ND	0.1	ND
Heptacloro	10	ND	ND	0.7	0.2	0.2
Conc. total		0	0	0.7	0.3	0.2

Nota: ND, No detectado.

La posible explicación de la presencia de los clorados es por la materia orgánica (humus o mantillo), dado que pueden perdurar hasta 30 años, como es el caso del DDE, entre otros (Del Puerto *et al.*, 2014). Al persistir durante un largo de tiempo en los suelos, éstos pueden desplazarse por diversas formas hacia un cultivo. Los fenómenos probables son la absorción a través de las raíces y que se transportan hacia las hojas ya desarrolladas, y la otra forma es el depósito de los compuestos clorados en la superficie de las hojas por los procesos de volatilización-condensación, además de que en algunos casos su ingreso al interior es a través de los estomas (Jáquez *et al.*, 2013; Carvlho, 2017).

De acuerdo a Del puerto (2014), en la Ciudad de México se aplicaba el Endosulfan; este compuesto es un insecticida y acaricida de contacto dirigido a una amplia variedad de insectos chupadores y masticadores que afectan a los cultivos agrícolas, como las hortalizas, frutales, cereales, té, café, árboles ornamentales (Bejarano, 2017). Cuando los plaguicidas son aplicados al follaje, son transportados desde las hojas a los órganos de almacenamiento y a los puntos de crecimiento (Jáquez *et al.*, 2013).

En general, la aplicación de plaguicidas organoclorados en la lechuga es mínima debido a su importancia comercial, por lo que la presencia de dichos contaminantes es por la persistencia en el ambiente (Zirena *et al.*, 2017; Farha *et al.*, 2018), a pesar de estar empleando otros compuestos químicos como es el caso de los organofosforados.

Plaguicidas empleados en la lechuga y espinaca

Para una mejor producción y valor estético, los agricultores emplean plaguicidas en el periodo de crecimiento de un cultivo, principalmente en la etapa de fructificación. Aunque en ocasiones se ignoran las recomendaciones de las aplicaciones entre la cosecha y la última aplicación (Bempah *et al.*, 2012). En el cuadro 3 se aprecia la relación de los plaguicidas usados en cada zona de cultivo, con excepción del supermercado, ya que se desconoce su procedencia para el caso de la espinaca.

Según Sesquile (2014), el cultivo de espinaca es susceptible al ataque de plagas o enfermedades que afectan al cultivo, y para su control se emplean plaguicidas y herbicidas en 83% de los casos. Benavides (2013) explica que los productos como Carbofuran, Dicofol, Clorobencilato, DCPA (clortal dimetil/ dimetil tetraclorotereftalato), Heptaclo-ro, Endosulfán, Diazinón, Trifurialina, son los más utilizados para el control de plagas y enfermedades en la espinaca. Sin embargo, la presencia de compuestos como Aldrín, Dieldrín, Endrín, están prohibidos desde hace tiempo, pero dada su alta persistencia en el ambiente (meses a años), esto hace que todavía se detecten residuos en diversos

ecosistemas por largos periodos de tiempo debido a sus características físico y químicas, asimismo es posible su depósito de modo disperso mediante el transporte a larga distancia cuando existe el fenómeno de la volatilización (Arellano y Rendon, 2016). En el cuadro 3 se aprecia los distintos nombres comerciales de plaguicidas aplicados en las zonas de cultivo donde algunos tienen como ingrediente activo un compuesto organoclorado.

Cuadro 3. Agroquímicos utilizados en las zonas de producción de espinaca y lechuga

Zona	Producto	Uso
Xochimilco	Endosulfán	Insecticida
	Agri-mycin	Fungicida-Bactericida
	Malatión	Insecticida
Mixquic	Manzate	Fungicida
	Carbofuran	Insecticida - Acaricida
Tláhuac	Lorban	Insecticida
	Azufre	Fungicida
	Sulfato de cobre	Fungicida
Topilejo	Manzate	Fungicida
	Gro Green	Fertilizante
	Furadan	Insecticida
Puebla	Legasus	Fungicida
	D CPA	Herbicida

Aunado a esto, los factores físicos y químicos del ambiente están correlacionados con la presencia de los compuestos clorados, por ejemplo, la temperatura es una variable importante para la volatilización y distribución del compuesto en el ambiente. Ramírez y Martínez (2016) mencionan que las sustancias con un valor de presión de vapor mayor a 10^{-3} mm de Hg a 25 °C tienen gran movilidad. Las temperaturas medias de las zonas muestreadas durante el periodo de colecta (mayo-julio) fueron aproximadas 15 °C como mínimo, llegando como máximo a los 25 °C, por lo tanto es un factor determinante para la volatilización. Además, la influencia de la época de lluvias favorece probablemente la presencia de compuestos clorados en las hojas, en comparación a la época de secas de-

bido al depósito de partículas suspendidas o por la salpicadura de suelo contaminado hacia la planta. Se aprecia que la estacionalidad es un factor que favorece una mayor retención de dichos residuos organoclorados en suelo que en la planta (López, 2012).

De acuerdo a Murga *et al.* (2017), se detectaron en muestras de forraje la presencia de alfa+beta-HCH en tres unidades de pastoreo con frecuencias de 33 a 66 %, mientras Calvelo *et al.* (2008) menciona que las especies vegetales son capaces de acumular todos los isómeros principales de HCH en sus tejidos, en concentraciones variables, principalmente en las hojas. Por ejemplo, en la acumulación del lindano (β -HCH) en la alcachofa se aprecia una sorción a través de la biomasa aérea a partir del aire circundante (ruta suelo \rightarrow aire \rightarrow tallos/hojas), en concentraciones de un 66 % en hojas y un 33 % en el tallo.

Por lo anterior, en el caso de la lechuga y la espinaca, al ser productos de consumo inmediato, las concentraciones detectadas no representan riesgo a la salud humana, sin embargo, aún persisten algunos compuestos clorados en México que siguen siendo aplicados en la agricultura con nombres comerciales distintos con un bajo costo, en comparación a otros compuestos químicos como los organofosforados u otros. Además, no existen registros completos que documenten los plaguicidas empleados en las actividades agropecuarias en México (García *et al.*, 2018).

En la actualidad, la comercialización de los productos hortícolas deben de cumplir con las buenas prácticas de producción y avalados por un certificado de análisis de contaminantes biológicos y químicos que aseguren la calidad e inocuidad de los alimentos (Zirena *et al.*, 2017).

El *Codex Alimentarius* contempla algunos plaguicidas organoclorados de los 16 compuestos analizados para la lechuga y espinaca, como es el caso del lindano y endosulfán, con 2 mg/kg como LMP; el Aldrín y Dieldrín se hace referencia como “hortalizas de hoja” con un LMP de 0.05 mg/kg, mientras que en México no hay regulación para tener LMP en las hortalizas (lechuga y espinaca) como se aprecia en el catálogo de plaguicidas 2016 de Cofepris.

Los estudios en México, referente a la presencia de compuestos organoclorados en hortalizas, son pocos (Cuadro 4), al ser productos de mayor demanda se deben considerar estos compuestos además de los organofosforados, por ello es necesario hacer estudios de análisis multicontaminantes orgánicos en las producciones comerciales para garantizar la inocuidad de las hortalizas.

Cuadro 4. Estudios de plaguicidas organoclorados en hortalizas en México

Autor	Año	Muestra
Pérez <i>et al.</i>	2013	Zanahorias en un 100%, cilantro y guayaba en Puebla.
Arellano <i>et al.</i>	2016	Hortalizas en Puebla.
Calderón <i>et al.</i>	2016	Jitomate, detectando Hexaclorobenceno (HCB) y Heptacloro en un 100% en Tixtla Guerrero.
Pérez <i>et al.</i>	2016	15 compuestos organoclorados en un intervalo de 0.18 a 2.41 ng/g en cultivos de Xoconostle en el estado de Hidalgo.
Vargas <i>et al.</i>	2016	Melón en la comarca Lagunera, detectando Endosulfan en un 58% y Clorotalonil en un 58% de las muestras analizadas.
Zirena <i>et al.</i>	2017	Endosulfán sulfato (3 a 2 µg/kg), en muestras de fresa sin rebasar el LMP.

En otros lugares del mundo se han detectado plaguicidas organoclorados en cultivos agrícolas de interés, por ejemplo, Pinzón *et al.* (2011) identificaron y cuantificaron en piña (*Ananas comosus L.*), variedad Golden MD2, la presencia de beta BHC (benzohexaclorobenceno), delta BHC, gama BHC, heptacloro, epóxido de heptacloro, endosulfán I, endosulfán II, 4,4 DDE, endrín aldehído, aldrín, en todos los lotes analizados; las mayores concentraciones se localizaron en la parte externa que en la interna del fruto, detectando una alta residualidad del BHC, epóxido de heptacloro, endosulfán I y endosulfán II. Pingping *et al.* (2011) analizaron muestras compuestas en 12 provincias en China, detectando DDT en hortalizas (10.7%), HCH en verduras (36.2%), HCB en cereales (53.3%) y heptacloro en cereales (96%).

Para el caso de las muestras analizadas de espinaca y lechuga, las concentraciones de los plaguicidas se encuentran en bajas cantidades sin rebasar los límites máximos permisibles para los compuestos correspondientes. Tal presencia es probablemente debida a las condiciones de persistencia de los compuestos clorados en el ambiente, en la matriz suelo que sirve como reservorio de dichos contaminantes, donde los cambios de temperatura, presencia de viento y las características propias de los compuestos químicos se presentan en procesos de adsorción/ absorción y desorción, liberándose en el entorno en que se encuentren, por ejemplo, suelo, agua, atmósfera y alimentos (Carvalho, 2017). Al ser áreas agrícolas, en algunos sitios de muestreo se presentaron temperaturas mayores a 25 °C, probablemente esto favoreció la volatilización del suelo a la atmósfera

dado su presión de vapor (mayor a 10^{-3} mm de Hg a 25°C), por lo tanto, su dispersión y posterior depósito en forma seca (polvo) o húmeda (lluvia).

Por otro lado, las muestras colectadas se realizaron en el periodo de lluvias, que es un factor que puede transferir al plaguicida del lugar de aplicación hacia uno más distante, ya sea por escorrentía superficial o uso de aguas de pozo. Otra alternativa es por las salpicaduras del suelo hacia los cultivos como efecto de la dispersión de partículas minerales u orgánicas del suelo. De acuerdo con Ramírez y Martínez (2016), la materia orgánica presente en el suelo favorece la retención de los plaguicidas, lo cual representa un riesgo a mediano y largo plazos en la liberación de plaguicidas organoclorados con efectos en la microbiota, organismos superiores (plantas y animales) y seres humanos en el consumo de alimentos contaminados (Jayaraj *et al.*, 2016; Pokrel *et al.*, 2018). Por lo cual, es necesario mantener los monitoreos de estos compuestos para conocer las concentraciones presentes en el ambiente, así como sus productos de degradación.

CONCLUSIONES

Las concentraciones de los plaguicidas organoclorados detectados en las muestras de espinaca y lechuga no rebasan los límites de residuos máximos, referidos en el *Codex Alimentarius* (2016) y del catálogo oficial de plaguicidas de México.

En México no se cuenta con una normatividad propia de plaguicidas organoclorados aplicados en hortalizas como la espinaca y la lechuga, por lo que es necesario realizar trabajos para regular la presencia de plaguicidas en dichos productos, aun cuando éstos se encuentran prohibidos pueden no ser detectados. Es importante continuar con los programas de vigilancia y monitoreo para los plaguicidas organoclorados con la finalidad de asegurar el cumplimiento de los LMP para cumplir con los lineamientos de calidad e inocuidad de los alimentos.

Aunque se cuenta con un catálogo oficial de plaguicidas de uso y prohibición, existen en el mercado de agroquímicos una gran cantidad de formulaciones individuales y mezclas que no han sido incorporados al listado de plaguicidas de uso oficial.

Al ser compuestos de gran persistencia ambiental es claro conocer su movilidad y residualidad en la cadena de producción de alimentos de origen vegetal y animal, dado que son compuestos afines a acumularse a la grasa o ceras.

BIBLIOGRAFÍA

- Arellano, O. y J. Rendón, 2016, *La huella de los plaguicidas en México*, Greenpeace, México.
- Bempah, K. *et al.*, 2012, "Residues of organochlorine pesticides in vegetables marketed in Greater Accra Region of Ghana", en *Food Control*, 25: 537-542.
- Bejarano, F., 2017, *Los plaguicidas altamente peligrosos en México*, 1a ed., Red de acción sobre plaguicidas y Alternativas en México, Estado de México, México.
- Benavides, N., 2013, Guía práctica para la exportación a EE.UU. Espinaca, Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura (IICA), en <http://orton.catie.ac.cr/repdoc/A4916e/A4916e.pdf>, consultado el 02/mayo/2017.
- Benítez, P. *et al.*, 2015, "Residuos de plaguicidas en fresa (*Fragaria x ananassa*) cosechada en una región agrícola del estado Mérida, Venezuela", en *Bioagro*, 27: 181-188.
- Calderón, M. *et al.*, 2016, "Determinación de plaguicidas organoclorados en jitomate (*Lycopersicon esculentum*) cultivados en el municipio de Tixtla de Guerrero, Guerrero", en *Revista Bio Ciencias*, 3(4)(Supl): 61.
- Calvelo, R. *et al.*, 2008, "Estudio del comportamiento y rutas de acumulación de α -, β -, γ - y δ -hexaclorociclohexano en el sistema suelo-planta de una zona contaminada", en *Revista Edafología*, 15(1): 73-96.
- Cantín, S. *et al.*, 2016, "Investigación de residuos de plaguicidas en frutas, verduras y hortalizas y cereales en la Comunidad Autónoma de Aragón durante el periodo 2010-2013", en *Revista de Toxicología*, 33(1): 44-49.
- Carvalho, F., 2017, "Pesticides, environment and food safety", en *Food and Energy Security*, 6: 48-60.
- Codex Alimentarius, 2016, Normas internacionales de alimentos. Residuos de plaguicidas en los alimentos y piensos, en <http://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/standards/pestres/es/>. Consultado el 19/05/17.
- Comisión Federal para la Protección contra Riesgos Sanitarios (Cofepris), 2016, México.
- Del Puerto, A., 2014, "Efectos de los plaguicidas sobre el ambiente y la salud", en *Revista Cubana de Higiene y Epidemiología*, 52(3): 372-387.
- Farha, W. *et al.*, 2018, "Analytical approach, dissipation pattern and risk assessment of pesticide residue in green leafy vegetables: A comprehensive review", en *Biomedical Chromatography*, 32: 4134-4152.
- García, J. *et al.*, 2018, "Estado actual de la investigación sobre plaguicidas en México", en *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 34 (Especial sobre Contaminación y Toxicología por Plaguicidas): 29-60.

- Gutiérrez, R. *et al.*, 2015, *Manual de técnicas de laboratorio para el análisis de residuos tóxicos y adulteración en alimentos*, número 46, Ciencias Biológicas y de la Salud, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Xochimilco, México.
- Hernández, R. *et al.*, 2014, Determinación de plaguicidas por cromatografía de gases con espectrometría de masas en el laboratorio de plaguicidas de la gerencia de físico químicos de Control Analítico y Ampliación de Cobertura (CCAYAC), Informe de Servicio Social, Licenciatura en Química Farmacéutica Biológica, División Ciencias Biológicas y de la Salud, UAM-Xochimilco.
- Jáquez, M. *et al.*, 2013, Comportamiento de plaguicidas persistentes en el medio ambiente. Editorial Vidsupra, en <http://repositoriodigital.ipn.mx/handle/123456789/16959>, consultado el 23/11/17.
- Jayaraj, R. *et al.*, 2016, "Organochlorine pesticides, their toxic effects on living organisms and their fate in the environment", en *Interdisciplinary Toxicology*, 9(3-4): 90-100.
- López, A., 2012, Determinación de residuos de plaguicidas organoclorados en pastos de Tecpatán, Chiapas, Informe de Servicio Social, Licenciatura en Química Farmacéutica Biológica, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Xochimilco.
- Norma Oficial Mexicana PROY-NOM-000-SAG-FITO/SSA1-2013, Límites máximos de residuos. Lineamientos técnicos y procedimiento de autorización y revisión, en Diario Oficial de la Federación, en http://dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5356770&fecha=19/08/2014, consultado el 01/05/17.
- Murga, N. *et al.*, 2017, "Presencia de plaguicidas organoclorados en forraje para ganado en unidades de producción de leche orgánica en Tecpatán, Chiapas", en *Revista Mexicana de Ciencias Pecuarias*, 8(2): 157-166.
- Návez, D. *et al.*, 2016, Determinación de plaguicidas organoclorados en rábano (*Raphanus sativus*) y suelos provenientes del valle de Tixtla de Guerrero, Guerrero", en *Revista Bio Ciencias*, 3(4)(Supl): 64.
- Pérez, M. *et al.*, 2013, *Residuos de plaguicidas en hortalizas: problemática y riesgo en México*, Colegio de Postgraduados, Postgrado en Estudios del Desarrollo Rural-Agroecología. Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Ingeniería en Alimentos, México.
- Pérez, J. *et al.*, 2016, "Presence of organochlorine pesticides in xoconostle (*Opuntia jocosostle*) in the central region of Mexico", en *Journal of Food Contamination*, 3: 1-7.
- Pokhrel, B. *et al.*, 2018, "Atmospheric organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in urban areas of Nepal: spatial variation, sources, temporal trends, and long-range transport potential", en *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18: 1325-1336.
- Pingping, Z., 2011, "Dietary exposure to persistent organochlorine pesticides in 2007 Chinese total diet study", en *Environment International*, 42: 152-159.

- Pinzón, I. *et al.*, 2011, "Determinación de residuos de plaguicidas organoclorados por GC- μ ECD en frutos de piña (*Ananas comosus* L.) variedad Golden MD2 en el departamento del Quindío", en *Revista de la Facultad de Ciencias Básicas*, 9(2): 4-8.
- Ramírez y Martínez, J., 2016, Destino de los plaguicidas en el ambiente. Un estudio de caso para el programa de apoyo a proyectos para la innovación y mejoramiento de la enseñanza de la UNAM, México.
- Rodríguez, B., 2009, *Movilidad, biodisponibilidad y degradación inducida de isómeros de Hexa-clorociclohexano (HCH) en suelos contaminados*, Tesis doctoral Universidad Nacional de Colombia, Bogotá.
- Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera (SIAP), 2013, Hortalizas, legumbres y frutos en las exportaciones mexicanas, en <http://www.campomexicano.gob.mx/boletinsiap/018-e.html>, consultado el 02/05/2017.
- Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera (SIAP), 2016, en *Atlas agroalimentario*, 1a ed., México.
- Servicio Nacional de Sanidad, Inocuidad y Calidad Agroalimentaria (Senasica), 2010, *Manual técnico de muestreo de productos agrícolas para determinación de plaguicidas*.
- Sesquile, J., 2014, *Evaluación de la calidad de aplicación de plaguicidas en un cultivo de espinaca*, Informe de tesis, Ingeniería civil y agrícola, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá.
- Vargas, G. *et al.*, 2016, "Patrón de uso de plaguicidas de alto riesgo en el cultivo de melón (*Cucumis melo* L.) en la Comarca Lagunera", en *Ecosistemas y recursos agropecuarios*, 3(9): 367-378.
- Zirena, F. *et al.*, 2017, "Analysis of organochlorines pesticide residues in strawberry using the QuEChERS method with CG- μ ECD", en *Revista de Investigaciones Altoandinas*, 19(1): 5-10.

